

Q  
33  
A6X  
NH

# ANALES

DE LA

## SOCIEDAD CIENTIFICA

### ARGENTINA

DIRECTOR: JOSE S. GANDOLFO

ENERO-FEBRERO 1962 — ENTREGAS I y II — TOMO CLXXIII

#### SUMARIO

	Pág
WALTER ENRIQUE DAUB. — Sobre el uso de la derivada logaritmica de la función gamma de Euler en el cálculo de la velocidad de un cohete que se desplaza en el vacío en ausencia de campos de fuerza .....	3
LESSER BLUM. — El movimiento de una impureza en un fluido de bosones.	10
DRA. MARTA B. NEGRONI DE BONVEHI. — Técnica abreviada para la determinación de hongos levaduriforme en el laboratorio clínico .....	17
EDUARDO A. MARI. — Análisis y composición de tantalitas-columbitas de la provincia de San Luis .....	23
BIBLIOGRAFIA .....	100

BUENOS AIRES  
AVDA. SANTA FE 1145

1962





# SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

## SOCIOS HONORARIOS

Ing. Enrique Butty  
Dr. Bernardo A. Houssay  
Dr. Alfredo Sordelli

Dr. Alberto Einstein †  
Dr. Pedro Visca †  
Dr. Mario Isola †  
Dr. Germán Burmeister †  
Dr. Benjamin A. Gould †  
Dr. R. A. Phillippi †  
Dr. Guillermo Rawson †

Dr. Carlos Berg †  
Dr. Valentín Balbín †  
Dr. Florentino Ameghino †  
Dr. Carlos Darwin †  
Dr. César Lombroso †  
Ing. Luis A. Huerge †  
Ing. Vicente Castro †  
Dr. Juan J. J. Kyle †  
Dr. Estanislao S. Zeballos †  
Ing. Santiago E. Barabino †

Dr. Carlos Spegazzini †  
Dr. J. Mendizábal Tamborel †  
Dr. Walter Nernst †  
Dr. Cristóbal M. Hicken †  
Dr. Angel Gallardo †  
Dr. Eduardo L. Holmberg †  
Ing. Guillermo Marconi †  
Ing. Eduardo Huerge †  
Dr. Enrique Ferri †  
Ing. Enrique Chanourdie †

## JUNTA DIRECTIVA (1961 - 1962)

<i>Presidente</i> .....	Ingeniero Pedro Longhini
<i>Vicepresidente 1º</i> .....	Ingeniero Julio Vela Huerge
<i>Vicepresidente 2º</i> .....	Capitán de Navío Emilio L. Díaz
<i>Secretario</i> .....	Ingeniero Jorge Cordeyro Echagüe
<i>Prosecretario</i> .....	Doctor César A. de la Vega
<i>Tesorero</i> .....	Ingeniero Ricardo R. Hertig
<i>Bibliotecario</i> .....	Doctor Ernesto Longobardi

### Vocales Titulares:

Ingeniero Guido C. Belzoni  
Ingeniero Juan José Carabelli  
Doctor Emilio L. González  
Contralmirante Edmundo Manera  
Ingeniero Roberto J. Ottonello  
Ing. Agr. Eduardo Pous Peña  
Ingeniero Bernardo Rikles  
Ingeniero Ferruccio A. Soldano  
Doctor Reinaldo Vanossi

### Vocales Suplentes:

Doctor Ariel H. Guerrero  
Doctor Gerónimo N. Guastavino  
Cap. de Navío Luis M. Iriart  
Ingeniero Félix R. Marsicano  
Ing. Agr. Antonio J. Prego  
Doctor Julio E. Sanna

### Revisores de balances anuales:

Doctor Antonio Casacuberta  
Ingeniero Enrique G. E. Clausen

## SECCIONES DEL INTERIOR Comisión Directiva

### San Juan

*Presidente*  
Doctor Indalecio Carmona Ríos  
*Vicepresidente*  
Ingeniero Fernando Volponi  
*Secretario*  
Doctor Pablo A. Del Carril  
*Tesorero*  
Cont. Púb. Duilio S. Graffigna

### Vocales

Ingeniero Ramón Ruiz Bates  
Ingeniero Federico Rocha  
Doctor Antonio Aguilar

### Santa Fe

*Presidente*  
Ing. Quím. Emilio A. Vergara  
*Vicepresidente*  
Ing. Quím. Nemesio de la Puente  
*Secretario*  
Ing. Quím. Juan A. Retamar  
*Tesorero*  
Ing. Quím. Enrique A. Virasoro

### Vocales

Doctor Gustavo A. Fester  
Ing. Quím. Guillermo Berraz

**ADVERTENCIA.** — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. Art. 10 del Reglamento de los "ANALES" (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de Septiembre de 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los "Anales", serán remitidos a la Gerencia de la Sociedad, avenida Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director.



ANALES  
DE LA  
SOCIEDAD CIENTIFICA  
ARGENTINA

---

DIRECTOR: JOSE S. GANDOLFO

---

TOMO CLXXIII

---

BUENOS AIRES  
AVDA. SANTA FE 1145

---

1962







SOBRE EL USO DE LA DERIVADA LOGARITMICA  
DE LA FUNCION GAMMA DE EULER EN EL  
CALCULO DE LA VELOCIDAD DE UN COHETE  
QUE SE DESPLAZA EN EL VACIO EN  
AUSENCIA DE CAMPOS DE FUERZA

POR

WALTER ENRIQUE DAUB

Ing. químico industrial y Licenciado en Fluidodinámica

---

RESUMEN. — Primeramente calculamos la cantidad de movimiento de un flujo radial de masas iguales  $dm$  a través de un cono recto circular que es la parte divergente de una tobera, si todas estas masas están animadas de velocidades de módulos iguales, esto es si el campo de vectores cantidades de movimiento elementales es radial-homogéneo.

A continuación se calcula en base a la relación de recurrencia obtenida entre dos emisiones consecutivas de masas discretas escribiendo la conservación de la cantidad de movimiento del sistema, la velocidad adquirida por el cohete después de la  $n$ ésima emisión.

SUMMARY. — Firstly we calculate the linear momentum of a radial flow of equal masses  $dm$  through a right circular cone which is the diverging part of a nozzle, assuming all the masses as having the same speed, that is supposing the linear momentum field of the elementary masses as radially homogeneous.

After this we establish a recurrence relation between two successive emissions of discrete masses, writing that the total linear momentum of the system is conserved, thus being able for the calculation of the acquired speed of the rocket after the  $n^{\text{th}}$  emission.

I. Sea el cono recto circular de vértice  $O$  y radio  $R$ , cuyo eje está orientado por el versor ó vector unitario  $\vec{k}$ . Supongamos que la superficie que recorta sobre la esfera de igual centro y radio es atravesada en un instante dado por masas iguales  $dm$  homogéneamente distribuidas, esto es de densidad superficial  $\mathcal{E} = dm/dS$  constante, animadas todas de velocidades radiales salientes de



igual módulo  $v$ . Vamos a calcular la cantidad de movimiento de este sistema de masas. (Fig. 1).

$$d\vec{L} = v \, dm \, \vec{n} = \mathcal{E} \, v \, dS \, \vec{n}$$

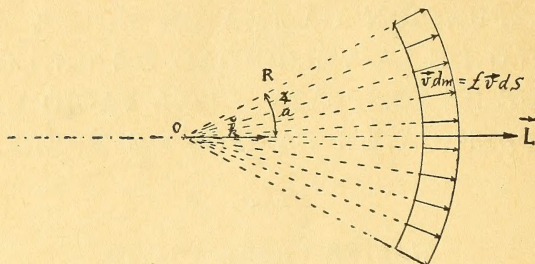


FIG. 1

de dónde

$$\vec{L} = \mathcal{E} \, v \iint_S \vec{n} \, dS; \quad [1]$$

vamos a transformar esta integral de superficie en una integral curvilínea, utilizando el teorema tensorial-integral de Stokes/Poincaré:

$$\iint_S \vec{n} \wedge \nabla \vec{T} = \oint_C \vec{dr} \, \vec{T} \quad [2]$$

en que  $\vec{T}$  es un tensor de cualquier orden y peso, que posee un gradiente sobre la superficie analítica  $S$  bordeada por la curva cerrada  $(C)$ , eligiéndose el versor normal saliente a la  $S$  por la regla del tirabuzón dextrógiro con respecto al sentido de recorrido de la curva  $(C)$ .

Sustituyendo la multiplicación (pre-multiplicación) tensorial que figura bajo los signos de integración por multiplicaciones vectoriales, se llega (utilizando el cálculo indicial, por ejemplo) a la fórmula más particular, corolario del teorema anterior

$$\iint_S [(\vec{n}, \nabla T) - \vec{n} (\nabla, \vec{T})] \, dS = \oint_C \vec{dr} \wedge \vec{T} \quad [3]$$

indicándose con el índice [2] que la contracción dada por el producto escalar del versor normal  $\vec{n}$  con el gradiente del tensor  $\vec{T}$  se hace



sobre el segundo índice de éste, numerándolos de izquierda a derecha. En el caso particular de ser  $\bar{T}$  un campo vectorial, el gradiente de  $\bar{T}$  es un tensor de orden dos y entonces puede ponerse, en lugar de

$$({}^2\tilde{n}, \nabla \bar{T}), (\nabla \bar{T}, \tilde{n})$$

Sea ahora  $\bar{T} = \bar{r}$ , esto es el vector de posición. En tal caso  $\nabla \bar{r} = \bar{g}$  es el tensor métrico y el producto escalar de éste por el versor  $\tilde{n}$  es el mismo versor  $\tilde{n}$ . Por otra parte se tiene, para la divergencia del vector  $\bar{r}$  en un  $(E_3)$

$$\nabla, \bar{r} = \frac{\partial x^i}{\partial x^i} = \delta^i_i = \delta^1_1 + \delta^2_2 + \delta^3_3 = 1 + 1 + 1 = 3$$

Sustituyendo estos valores en la [3] y multiplicando ambos miembros de la igualdad así obtenida por  $-\frac{1}{2}$ , se tiene

$$\iint_S \tilde{n} dS = \frac{1}{2} \oint_c \bar{r} \Lambda d\bar{r} \quad [4]$$

Ahora bien, la ecuación vectorial en coordenadas de Gauss esféricas de la superficie esférica es

$$\bar{r} = R \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \tilde{i} + R \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \tilde{j} + R \cos \theta \tilde{k}$$

siendo por lo tanto la ecuación del paralelo, curva (c) que bordea S y la superficie cónica, si es a el semiángulo de apertura del cono

$$\bar{r} = R \operatorname{sen} a (\tilde{i} \cos \varphi + \tilde{j} \operatorname{sen} \varphi) + R \cos a \tilde{k} \quad [5]$$

$$d\bar{r} = R \operatorname{sen} a (-\tilde{i} \operatorname{sen} \varphi + \tilde{j} \cos \varphi) d\varphi; \quad [6]$$

Luego

$$\bar{r} \Lambda d\bar{r} = [-R^2 \operatorname{sen} a \cos a (\tilde{i} \cos \varphi + \tilde{j} \operatorname{sen} \varphi) + R^2 \operatorname{sen}^2 a \tilde{k}] d\varphi \quad [7]$$

La integral curvilínea del segundo miembro de la [4] nos dará, variando aquí evidentemente  $\varphi$  entre 0 y  $2\pi$  radianes

$$\iint_S \tilde{n} dS = \pi R^2 \operatorname{sen}^2 a \tilde{k} \quad [8]$$



de dónde, sustituyendo en la [1] queda, para la cantidad de movimiento  $\bar{L}$

$$\bar{L} = \pi \mathcal{E} v R^2 \sin^2 a \tilde{k} = \pi \mathcal{E} v R^2 (1 - \cos a) (1 + \cos a) \tilde{k} \quad [9]$$

Ahora bien, la superficie interceptada por el cono sobre la esfera vale, como se obtiene enseguida multiplicando el ángulo sólido abarcado por el cuadrado del radio de la esfera o por una simple integración

$$S = 2\pi R^2 (1 - \cos a); \quad [10]$$

de [9] y [10] se obtiene

$$\bar{L} = \mathcal{E} S \frac{1 + \cos a}{2} v \tilde{k} = mv \frac{1 + \cos a}{2} \tilde{k} \quad [11]$$

en que la constante  $\frac{1 + \cos a}{2} = \cos^2 \left( \frac{1}{2} a \right)$  es el factor de reducción de la cantidad de movimiento resultante de sustituir un flujo cilíndrico por uno radial.

II. Sea ahora un cohete de masa inicial  $M$  y velocidad inicial  $\bar{V}_0 = 0$  cuyo baricentro se conserva sobre su eje longitudinal que es siempre principal de inercia en  $G$ . Este eje es por otra parte el de la tobera de exhaustión. Supongamos que el cohete emite en los instantes  $t_0, t_1, t_2, \dots, t_k, \dots$  cada vez  $N$  masas gaseosas discretas, cada una de magnitud  $m'$  en forma radial por la tobera, siendo el módulo de la velocidad relativa al cohete de cada masa discreta  $m', v_r = \text{cte.}$  (Fig. 2).

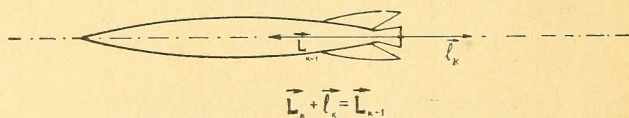


FIG. 2

Si después de la  $(k - 1)$  ésima emisión la velocidad adquirida por el cohete, ahora de masa  $[M - (k - 1) Nm'] = M - (k - 1) m$ , es  $\bar{V}_{k-1}$ , se tiene escribiendo que se conserva la cantidad de movimiento entre la  $(k - 1)$  ésima y la  $k$ -ésima emisiones:



$$M - (k - 1) m \bar{V}_{k-1} = (M - km) \bar{V}_k + \\ + (\bar{v}_r' \cos^2 \frac{1}{2} a + \bar{V}_{k-1}) m \quad [11]$$

en virtud de la [11] y por ser las velocidades  $\bar{V}_{k-1}$  absolutas del cohete de dirección constante igual a la de su eje longitudinal, por lo cual no participa del factor de reducción

$$\cos^2 \frac{1}{2} a = p$$

del campo de velocidades radiales que salen de la tobera. Esto es importante tenerlo en cuenta y además simplifica enormemente los cálculos.

De la [12] obtenemos inmediatamente la relación de recurrencia en forma de ecuación en diferencias finitas

$$\bar{V}_k = \bar{V}_{k-1} = -p \bar{v}_r' \frac{m}{M - km} = -p \bar{v}_r' \frac{1}{\frac{M}{m} - k} \quad [13]$$

siendo aquí  $\bar{v}_r' = v_r \check{k}$ .

De aquí se tiene, por aplicación del algoritmo sumatorial:

$$\sum_{k=1}^n \bar{V}_k - \sum_{k=1}^n \bar{V}_{k-1} = \bar{V}_n - \bar{V}_0 = \bar{V}_n = \\ = -p v_r \sum_{k=1}^n \frac{1}{\frac{M}{m} - k} \check{k} \quad [14]$$

Ahora bien, para la función gamma de Euler sabemos que ésta satisface, como única función convexa, la ecuación funcional

$$\Gamma(k + b + 1) = (k + b) \Gamma(k + b);$$

cambiando  $k$  en  $-k$  y aplicando logaritmos

$$Lg \Gamma(b + 1 - k) - Lg \Gamma(b - k) = Lg(b - k),$$

identidad que derivada con respecto a la variable  $(-k)$  nos da

$$\frac{\Gamma'(b + 1 - k)}{\Gamma(b + 1 - k)} - \frac{\Gamma'(b - k)}{\Gamma(b - k)} = \frac{1}{b - k} \quad [15]$$



Sumando aquí sobre el índice  $k$  de 1 a  $n$ , se tiene:

$$\sum_{k=1}^n \frac{\Gamma'(b+1-k)}{\Gamma(b+1-k)} - \sum_{k=1}^n \frac{\Gamma'(b-k)}{\Gamma(b-k)} = \sum_{k=1}^n \frac{1}{b-k}$$

que simplificada da

$$\sum_{k=1}^n \frac{1}{b-k} = \frac{\Gamma'(b)}{\Gamma(b)} - \frac{\Gamma'(b-n)}{\Gamma(b-n)} \quad [16]$$

De las [14] y [16] se tiene inmediatamente que

$$\bar{V}_n = -p v_r \left[ \frac{\Gamma'\left(\frac{M}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{M}{m}\right)} - \frac{\Gamma'\left(\frac{M}{m} - n\right)}{\Gamma\left(\frac{M}{m} - n\right)} \right] \bar{k} \quad [17]$$

que nos da la velocidad adquirida por el cohete después de la enésima emisión, fórmula válida naturalmente mientras  $mn < M$ .

Utilizando el teorema del valor medio de Lagrange es posible obtener fórmulas aproximadas para la suma de los primeros  $n$  términos de una sucesión tal que

$$a_k = F(k)$$

conocida, si ésta es integrable. En efecto, si ponemos

$$f(k+1) - f(k) = F(k),$$

el teorema del valor medio nos dará

$$f'(k+\theta) = F(k);$$

ahora bien, es posible demostrar (Gallego-Díaz, curso de matemáticas en forma de problemas) que para toda función  $\varnothing$  cuya segunda derivada no se anule en  $x$ , el límite de  $\theta$  para  $h$  tendiendo a 0 en la relación

$$\varnothing(x+h) - \varnothing(x) = h \varnothing'(x+\theta h),$$

vale siempre  $\frac{1}{2}$ .

Tomando como valor de  $\theta$  este valor, se tiene

$$f'(k) = F\left(k - \frac{1}{2}\right)$$



de dónde, por ser

$$\sum_{k=1}^n a_k \cong f(n+1) - f(1),$$

se tiene, aproximadamente,

$$\sum_{k=1}^n a_k \cong \int_1^{n+1} F\left(x - \frac{1}{2}\right) dx = \int_{\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} F(x) dx \quad [18]$$

Aplicando esta fórmula aproximada a la suma

$$\sum_{k=1}^n \frac{1}{b-k} \cong \int_{\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} \frac{dx}{b-x} = Lg \frac{2b-1}{2b-1-2n} \quad [19]$$

Con el resultado de la [19] obtendremos, habiendo reemplazado  $b$  por  $M/n$ , como expresión aproximada de la velocidad del cohete después de la  $n$ ésima emisión

$$\bar{V}_n \cong -p v_r Lg \frac{2M-m}{2M-(2n+1)m} \bar{k}; \quad [20]$$

como ocurre con la fórmula de Stirling, por ejemplo, aquí el error relativo disminuye rápidamente al aumentar  $n$ .

Departamento de Física de la  
Universidad Nacional del Sur

Bahía Blanca, Junio de 1961



# EL MOVIMIENTO DE UNA IMPUREZA EN UN FLUIDO DE BOSONES

POR

LESSER BLUM

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

---

1. *Introducción.* — El estudio de la interacción de una partícula extraña en un medio de Bose-Einstein en equilibrio será estudiada aplicando un método de diagramas. El resultado será una ecuación integral cuyo núcleo es una serie de operadores que constituyen, algo así como una “cluster expansion”. Al orden más bajo en la constante de acoplamiento, se obtiene por integración asintótica la fórmula 4-6- de ref. [1].

Se hace notar que las fórmulas deducidas más abajo, son sólo válidas cuando el volumen del medio de bosones tiende a infinito <sup>(2)</sup>, ya que solo se tienen en cuenta diagramas no conexos en las variables del medio.

2. *Hamiltoniano y notaciones básicas.* — El simbolismo será en esencia el mismo que en referencia [1]. Sin embargo, algunas modificaciones serán introducidas con el objeto de hacerlo menos pesado.

El Hamiltoniano es

$$H = H_0 + \lambda H' \quad [1]$$

$$H' = \frac{1}{2 \Omega} \sum_{\alpha k l \beta} v (\alpha k l \beta) \delta_{\alpha k l \beta} a_{\alpha}^{+} a_k^{+} a_l a_{\beta} \quad [2]$$

$$\begin{aligned} H_m &= e^{i H_0 t_m} H' e^{-i H_0 t_m} = \\ &= \frac{1}{2 \Omega} \sum v (\alpha k l \beta) \delta^{\alpha k l \beta} a_{\alpha, m}^{+} a_{k, m} a_{l, m} a_{\beta, m} \quad [3] \end{aligned}$$



donde hemos definido

$$\delta_{\alpha k, l m} = \delta_{ur} (\alpha + k - l - m) ; \quad a_{\alpha, m}^+ = e^{i t_m \epsilon_{\alpha}} a_{\alpha}^+ ;$$

$$a_{\alpha, m} = e^{-i t_m \epsilon_{\alpha}} a_{\alpha} \quad [4]$$

La ecuación de V. Neumann, integrada e iterada, se lee entonces, en la representación de interacciones <sup>(2)</sup>

$$\rho(t) = \rho(o) - i\lambda \int_0^t dt, [H_1 \rho(o)] - \lambda^2 \int_0^t dt, \int_0^t dt_2 [H_1 [H_2, \rho(o)]] +$$

$$+ i\lambda^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 [H_1 [H_2 [H_3 \rho(o)]]] +$$

$$+ \lambda^4 \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_3} dt_4 [H_1 [H_2 [H_3 [H_4, \rho(o)]]]] + \dots \quad [5]$$

Esta serie es supuesta convergente. Nosotros trataremos de hallar la evolución del elemento de matriz  $\langle n 1_{\alpha} | \rho | n 1_{\beta} \rangle$  donde  $\langle n 1_{\alpha} |$  representa a  $\langle n_k, n_c \dots n_i \dots 1_{\alpha} |$ .

Como anteriormente, los subíndices latinos  $k, l, i \dots$  etc. representan los estados de los bosones del medio, y los subíndices griegos el de la partícula extraña. El número de ocupación de cada estado de esta última es siempre uno.

3. *Estudio de los diagramas.* — Los términos de la serie [5] se representarán mediante diagramas, que serán distintos de los usados anteriormente <sup>(2)</sup>. Las líneas llenas representan los estados de los bosones, las punteadas, el de la partícula extraña. Los vértices representan la interacción [3], y el número sobre el vértice, el subíndice de la variable tiempo asociada al mismo. Como en la referencia <sup>(2)</sup>, los términos de orden impar en  $\lambda$  serán considerados nulos, ya que, a excepción del término de primer orden, que es idénticamente nulo, los otros son todos conexos, o sea, de orden  $\Omega$  ( $\Omega$  es el volumen del sistema), mientras que los otros son de orden  $\Omega^n$ .

Al orden  $\lambda^2$ , el término es

$$- \lambda^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle n 1_{\alpha} | H_1 H_2 \rho - H_1 \rho H_2 - H_2 \rho H_1 +$$



$$\begin{aligned}
& + \rho H_2 H_1 |n 1_\beta\rangle \rightarrow -\lambda^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \sum n_k (n_e + 1) |v(kl)|^2 \times \\
& \times \delta_{\alpha k l} \delta_{\mu l, k\beta} \{ [e^{i(t_2-t_1)(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_k - \varepsilon_e - \varepsilon_\nu)} + e^{i(t_2-t_1)(\varepsilon_\beta + \varepsilon_k - \varepsilon_e - \varepsilon_n)}] \times \\
& \times c_\alpha^+ c_\nu d_\beta^+ d_u - [e^{i t_1 (\varepsilon_\alpha + \varepsilon_k - \varepsilon_e - \varepsilon_\nu)} e^{i t_2 (\varepsilon_u + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_\beta)} + \\
& + e^{i t_2 (\varepsilon_\alpha + \varepsilon_k - \varepsilon_e - \varepsilon_\nu)} e^{i t_1 (\varepsilon_u + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_\beta)}] b_k b_e^+ \cdot \langle n |_\nu | \rho | n |_\mu \rangle \quad [6]
\end{aligned}$$

donde hemos definido

$$b_k^+ \langle n | \rho | n \rangle = \langle n_1 n_k + 1 | \rho | n_k + 1, n \rangle \quad [7]$$

$$b_k \langle n | \rho | n \rangle = \langle n_1 n_k - 1 | \rho | n_k - 1, n \rangle \quad [8]$$

$$c_\alpha^+ c_\nu \langle n 1_\nu | \rho | n 1_\mu \rangle = \langle n 1_\alpha | \rho | n 1_\mu \rangle \quad [9]$$

$$d_\beta^+ d_\mu \langle n 1_\nu | \rho | n 1_\mu \rangle = \langle n 1_\nu | \rho | n 1_\beta \rangle. \quad [10]$$

que son en esencia operadores de desolazamiento del tipo

$$e^{h \cdot \partial / \partial x} f(x) = (1 + h \partial / \partial x + h^2 / 2! \partial^2 / \partial x^2 + \dots) f(x) = f(x+h) \quad [11]$$

y que pueden, en el sentido de las distribuciones, aplicarse a variables discontinuas, como el número de ocupación. El operador que define a [6] está representado por el diagrama de figura 1, en forma abreviada lo llamaremos



FIG. 1

$${}^{\alpha\beta} \Omega_{(2)}^{\mu\nu} (t_1 t_2) \quad [12]$$

o sea que el término de orden  $\lambda^2$  está dado por

$$-\lambda^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 {}^{\alpha\beta} \Omega_{(2)}^{\mu\nu} (t_1 t_2) \langle n 1_\nu | \rho | n 1_\mu \rangle \quad [13]$$

El procedimiento para la obtención de la ecuación [6] es aparte de los operadores de desplazamiento, el mismo que está detallado en la referencia (1) (ecuación 4-4).



Al orden  $\lambda^4$  hay  $2^4 = 16$  términos (ec. 5)

$$\begin{aligned}
 [H_1 [H_2 [H_3 [H_4, \rho]]]] \longrightarrow & H_1 H_2 H_3 H_4 \rho - H_1 H_2 H_3 \rho H_4 - \\
 & - H_1 H_2 H_4 \rho H_3 + H_1 H_2 \rho H_4 H_3 - H_1 H_3 H_4 \rho H_2 + \\
 & + H_1 H_3 \rho H_4 H_2 + H_1 H_4 \rho H_3 H_2 - H_1 \rho H_4 H_3 H_2 - \\
 & - H_2 H_3 H_4 \rho H_1 + H_2 H_3 \rho H_4 H_1 + H_2 H_4 \rho H_3 H_1 - \\
 & - H_2 \rho H_4 H_3 H_1 + H_3 H_4 H_3 H_1 + H_3 \rho H_4 H_2 H_1 - \\
 & - H_4 \rho H_3 H_2 H_1 + \rho H_4 H_3 H_2 H_1. \quad [14]
 \end{aligned}$$

Hay varias combinaciones de índices que dan términos no nulos. Si asociamos al primer término la secuencia

$$\begin{aligned}
 H_1 H_2 H_3 H_4 \rho \longleftrightarrow & a_{k,1}^+ a_{\alpha,1}^+ a_{e,1} a_{\nu,1} a_{\nu,2}^+ a_{e,2}^+ a_{k,2} a_{\alpha,2} \\
 & a_{\alpha,3}^+ a_{r,3}^+ a_{\mu,3} a_{s,3} a_{\mu,4}^+ a_{s,4}^+ a_{r,4} a_{\alpha,4} \quad [15]
 \end{aligned}$$

y asociamos  $kl \longleftrightarrow 1, 2$ , y  $r, s \longleftrightarrow 3, 4$ , pero siempre de manera que aparezca la combinación en la forma

$$a_k^+ a_e a_e^+ a_k \quad \text{y} \quad a_r^+ a_s a_s^+ a_r$$

En esta forma contamos todos los términos que puedan aparecer en la [14].

El resultado es

$$\begin{aligned}
 \sum_{k,e} |v(kl)|^2 n_k (n+1) \delta_{\alpha kl\nu} \delta_{\mu e k\beta} \left\{ (e_{12}^{\alpha k, e\nu} + e_{21}^{\beta k, e\mu}) c_{\alpha}^+ c_{\nu} d_{\beta}^+ d_{\mu} - \right. \\
 \left. - (e_1^{\alpha k, e\nu} e_2^{\mu e, k\beta} + e_2^{\alpha k, e\nu} e_1^{\mu e, k\beta}) b_k b_e^+ \right\} \times \sum_{r,s} |v(rs)|^2 n_r (n+1) \cdot \\
 \delta_{\gamma r, s\omega} \delta_{\mu s, r\pi} \times \left\{ (e_{34}^{\nu r, s\omega} + e_{43}^{\mu r, s\pi}) c_{\gamma}^+ c_{\omega} d_{\mu}^+ d_{\pi} - \right. \\
 \left. - (e_3^{\nu r, s\omega} e_{41}^{\mu s, r\pi} + e_4^{\nu r, s\omega} e_3^{\pi s, r\mu}) b_r b_s^+ \right\} < n |_{\omega} | \rho | n |_{\pi} > \quad [16]
 \end{aligned}$$

donde

$$e_{12}^{\alpha k e \nu} \equiv e^{i(t_1 - t_2)(\varepsilon_{\alpha} + \varepsilon_k - \varepsilon_e - \nu)} \quad ; \quad e_1^{\nu r, s\omega} \equiv e^{i t_1 (\varepsilon_{\nu} + \varepsilon_r - \varepsilon_s - \varepsilon_{\omega})}$$



El diagrama correspondiente esta representado en fig. 2a.

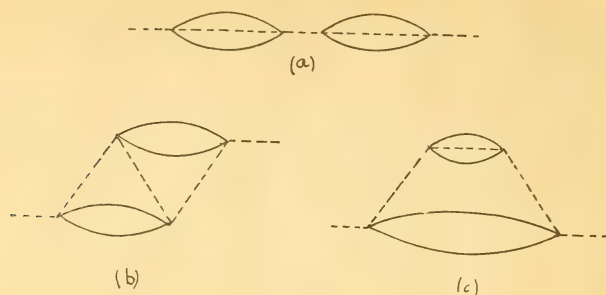


FIG. 2

El diagrama *b* se obtiene de la misma manera con la asociación

$$H_1 H_2 H_3 H_4 \varphi \longleftrightarrow a_{k,1}^+ a_{\alpha,1}^+ a_{e,1} a_{\nu,1} a_{\nu,2}^+ a_{r,2}^+ a_{s,2} a_{\mu,2} \\ a_{\mu,3}^+ a_{e,3}^+ a_{k,3} a_{\nu,3} a_{\nu,4}^+ a_{s,4}^+ a_{r,4} a_{\alpha,4} \quad [17]$$

y el *c* con la asociación

$$H_1 H_2 H_3 H_4 \varphi \longleftrightarrow a_{\alpha,1}^+ a_{k,1}^+ a_{e,1} a_{\nu,1} a_{\nu,2}^+ a_{r,2}^+ a_{s,2} a_{\gamma,2} \\ a_{\gamma,3}^+ a_{s,3}^+ a_{r,3} a_{\nu,3} a_{\nu,4}^+ a_{e,4}^+ a_{k,4} a_{\alpha,4} \quad [18]$$

Estos diagramas no pueden representarse por productos de operadores, por lo que los denominadores superpuestos. La suma de  $2b + 2c$  la representaremos por

$${}^{\alpha\beta}\Omega_4^{\omega\pi}(t_1 \dots t_4) \quad [19]$$

A los órdenes superiores, aparecen, además de los diagramas disconexos como el 2a, todas las combinaciones posibles de diagramas conexos como 2b y 2c. La suma de todos los diagramas posibles a un orden dado  $n$  estará representada por el símbolo

$${}^{\alpha\beta}\Omega_s^{\lambda\theta}(t_1, t_2 \dots t_s) \quad [20]$$

Finalmente, es de hacer notar que estos operadores no son invariantes en la permutación de sus subíndices temporales.



4. *La ecuación de evolución.* — La ecuación [5] puede escribirse, en términos de los operadores  $\Omega$ .

$$\begin{aligned} \langle n_1 \alpha | \rho | n_1 \beta \rangle &= \langle n_1 \alpha | \rho(0) | n_1 \beta \rangle + \\ &+ \sum_{m=2}^{\infty} (-\lambda^2)^{m/2} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{m-1}} dt_m \times \\ &\times \left\{ \sum_{(\Sigma s: j=m)}^{\alpha\beta} \left[ \prod_j \Omega_{(s)}(t_{i+1} \dots t_{i+s}) \right]^{\lambda^0} \langle n_1 \alpha | \rho(0) | n_1 \beta \rangle \right\} \quad [21] \end{aligned}$$

o más explícitamente

$$\begin{aligned} y_t^{\alpha\beta} &= y_0^{\alpha\beta} - \lambda^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt^{\alpha\beta} \Omega_{(2)}^{\mu\nu}(t_1 t_2) y_0^{\mu\nu} + \lambda^4 \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_3} dt_4 \times \\ &\times \left[ \alpha\beta \Omega_2^{\mu\nu}(t_1 t_2)^{\mu\nu} \Omega_2^{\omega\tau}(t_3 t_4) y_0^{\mu\nu} + \alpha\beta \Omega_4^{\mu\nu} y_0^{\mu\nu} \right] - \lambda^6 \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_5} dt_6 \times \\ &\times \left[ \Omega_2 \Omega_2 \Omega_2 y + \Omega_2 \Omega_4 y + \Omega_4 \Omega_2 + \Omega y_6 \right] + \dots \text{etc.} \quad [22] \end{aligned}$$

con

$$y_n^{\mu\nu} \equiv \langle n_1 \mu | \rho(t_1) | n_1 \nu \rangle \quad [23]$$

donde los índices griegos distintos de  $\alpha$  y  $\beta$  son mudos, ya que existe una suma sobre ellos, y por eso se los puede cambiar a voluntad [obsérvese que los índices repetidos son mudos (se suman), de donde viene la notación de la ecuación [21]]. Ahora escribimos la ecuación integral

$$\begin{aligned} y_{t_1}^{\alpha\beta} &= y_0^{\alpha\beta} - \lambda^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2^{\alpha\beta} \Omega_2^{\mu\nu}(t_1 t_2) y_2^{\mu\nu} + \\ &+ \lambda^4 \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_3} dt_4^{\alpha\beta} \Omega_4^{\mu\nu}(t_1 \dots t_4) y_4^{\mu\nu} + \dots \quad [24] \end{aligned}$$

entonces, cambiando el nombre de las variables  $t$  debe ser también

$$\begin{aligned} y_0^{\mu\nu} &= y_0^{\mu\nu} - \lambda^2 \int_0^{t_2} dt_3 \int_0^{t_3} dt_4^{\mu\nu} \Omega_2^{\lambda\pi}(t_3 t_4) y_4^{\lambda\pi} + \\ &+ \lambda^4 \int_0^{t_2} dt_3 \dots \int_0^{t_5} dt_6^{\mu\nu} \Omega_4^{\lambda\pi} y_6^{\lambda\pi} \quad [25] \end{aligned}$$

$$y_4^{\mu\nu} = y_0^{\mu\nu} - \lambda^2 \int_0^{t_4} dt_5 \int_0^{t_5} dt_6^{\mu\nu} \Omega^{\omega\tau}(t_5 t_6) y_6^{\omega\tau} + \dots \quad [26]$$



las que insertadas en [24] reproducen la serie [22], es decir, que la serie [22] es la solución de la ecuación integral [24].

Se puede poner esta ecuación en una forma cerrada, si se invierte el orden de la integración <sup>(3)</sup>,

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \rightarrow \int_0^t dt_2 \int_{t_2}^t dt_1 \quad [27]$$

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \int_0^{t_3} dt_4 \rightarrow \int_0^t dt_4 \int_{t_4}^t dt_3 \int_{t_3}^t dt_2 \int_{t_2}^t dt_1 \dots \text{etc.} \quad [28]$$

y cambiando de nombre los índices mudos se obtiene

$$y_t^{\alpha\beta} = y_0^{\alpha\beta} + \left\{ (-\lambda^2) \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 {}^{\alpha\beta}\Omega^{\mu\nu}(t_2, t_1) + \right. \\ \left. + \lambda^4 \int_0^t dt_1 \dots \int_{t_3}^t dt_4 {}^{\alpha\beta}\Omega_4^{\mu\nu}(t_3 \dots t_1) + \dots \right\} y_1 \quad [29]$$

o en forma general, y volviendo a la notación más explícita

$$\langle n |_{\alpha} | \rho(t) | n |_{\beta} \rangle = \langle n |_{\alpha} | \rho(0) | n |_{\beta} \rangle + \\ + \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} (-\lambda^2)^{m/2} \int_0^t dt_1 \dots \int_{t_{m-1}}^t dt_m {}^{\alpha\beta}\Omega_m^{\mu\nu}(t_m \dots t_1) \right\} \times \\ \times \langle n |_{1_{\mu}} | \rho(t_1) | n |_{1_{\nu}} \rangle \quad [30]$$

Finalmente, si tomamos en cuenta solamente el primer término e integramos (ver, 4-5, ref. 1) asintóticamente, obtendremos la ecuación 4-6 (ref. 1).

$$\delta_t \langle n |_{1_{\alpha}} | \rho(t) | n |_{1_{\beta}} \rangle = - \frac{\lambda^2}{4 \Omega^2} \pi \sum n_k (n_e + 1) \delta^{K_1}(k + \alpha - \rho - \nu) \\ \delta^{K_2}(\alpha - \beta + \mu - \nu) |v(ke)|^2 \left\{ [\delta_{-}(\varepsilon_{\alpha} + \varepsilon_k - \varepsilon_{\nu} - \varepsilon_e) + \right. \\ \left. + \delta_{+}(\varepsilon_{\beta} + \varepsilon_k - \varepsilon_e - \varepsilon_{\mu})] \langle n |_{1_{\alpha}} | \rho | n |_{1_{\beta}} \rangle - \right. \\ \left. - [\delta_{-}(\varepsilon_{\beta} + \varepsilon_k - \varepsilon_e - \varepsilon_{\mu}) + \delta_{+}(\varepsilon_{\alpha} + \varepsilon_k - \varepsilon_{\nu} - \varepsilon_e)] \right. \\ \left. \exp. [it(\varepsilon_{\alpha} + \varepsilon_{\mu} - \varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\beta})] \times \right. \\ \left. \times \langle n, 1_{\nu}, n_k - 1, n_e + 1 | \rho | n, n_k - 1, n_e + 1, 1_{\mu} \rangle. \right.$$

#### BIBLIOGRAFIA

- (<sup>1</sup>) L. Blum, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 616 (1961).
- (<sup>2</sup>) L. Blum, J. Phys. Soc. Japan, a publicarse.
- (<sup>3</sup>) Courant, Differential and Integral Calculus, Blackie & Sons, London.



## TECNICA ABREVIADA PARA LA DETERMINACION DE HONGOS LEVADURIFORMES EN EL LABORATORIO CLINICO

Dra. MARTA B. NEGRONI de BONVEHI

(Centro de Micología de la Facultad de Ciencias Médicas de Buenos Aires)

La investigación de hongos levaduriformes tiene una importancia práctica considerable por la frecuencia con que los del género *Candida*, particularmente *C. albicans*, producen lesiones en la piel y mucosas o manifestaciones a distancia de carácter alérgico.

En los trabajos de Negroni y Daglio y en otro nuestro, se dieron a conocer los resultados obtenidos mediante el empleo de un medio de cultivo sólido con polisacáridos que permite, en pocos días, la determinación de *Candida* y de *C. albicans* (si produce clamidosporos). Se considera que esta última especie es la que con más frecuencia ejerce acción patógena en el organismo y se adapta a multiplicarse en el intestino. Para su identificación es necesario la obtención de los cultivos y la observación de los siguientes caracteres micromorfológicos: 1) formación de seudomicelio, 2) conglomerados globulosos de blastosporos cuya densidad va decreciendo hacia la parte distal del seudomicelio en cuyo trayecto se escalonan; 3) presencia de clamidosporos únicos laterales o terminales y 4) ausencia de endosporos. El estudio de los caracteres fisiológicos es de rigor en los trabajos de investigación científica, pero para el analista clínico que debe informar lo más rápidamente posible para auxiliar al médico en la interpretación del cuadro patológico y su tratamiento, se considera suficiente el estudio de los caracteres micromorfológicos mencionados.

### *Material y métodos*

*Exudado bucofaringeo y vaginal*: se recoge con un hisopo esterilizado, dentro de un tubo de ensayo común tapado con



algodón. En el laboratorio se le vierten unos mililitros de solución fisiológica estéril, se procede al examen microscópico directo exprimiendo el hisopo sobre un porta objeto flameado y enfriado, se coloca un cubreobjeto sobre ese material y se observa con el objetivo seco de mayor aumento.

Acto seguido, se procede a sembrar unos 4 tubos del medio de Sabouraud inclinado, incubando dos a 37° y otros dos a 28°. A las 24 o 48 horas se examinan dichos tubos y, en caso de que no hubieran colonias visibles, se recoge material con un asa de la superficie sembrada y se examina entre porta y cubreobjeto. Si el examen microscópico acusa la presencia de hongos levaduriformes, se siembra un tubo conteniendo el medio de Gorodkowa inclinado y dos cajas de Petri conteniendo el medio con polisacáridos, una con azul Tripan y la otra sin este colorante vital.

Las siembras se efectúan con una espátula cargada con el material obtenido del primer cultivo, mediante un surco en dirección de un radio de la circunferencia. Utilizamos cajas de Petri porque permite efectuar 6 a 8 siembras simultáneas, debidamente rotuladas, con la precaución de dejar libre un disco central de unos 3 cm. de diámetro para evitar que los trazos se toquen.

Estas últimas siembras se incuban durante 48 h. a 37° y 3 días a 28°, al cabo de lo cual se efectúan las lecturas en la siguiente forma:

Se toma material del medio de Gorodkowa para examen microscópico entre porta y cubreobjeto para observar si forma o no endosporos. Los hongos de los géneros *Candida* y *Torulopsis*, que parasitan al hombre, carecen de propiedad de formar endosporos. Si se suspende el material en el líquido de Guéguen (ver Negróni, P. Técnica micológica, página 234), los endosporos se tiñen, frecuentemente, en azul.

El examen a simple vista de los surcos trazados en las cajas de Petri, permite ver un desarrollo arborescente en los casos de *Candida*, pero se lo debe completar con el examen microscópico empleando el objetivo de menor aumento (20 x y ocular 10 x) colocando la caja de Petri destapada sobre la platina del microscopio y recorriendo los bordes de todo el desarrollo.



Si se dispone de más tiempo para emitir el informe, conviene efectuar una segunda lectura una semana más tarde.

*Material de intertrigos:* se recoge el material por raspado con un bisturí sumergido en alcohol de 96° y flameado, entre dos portaobjetos flameados para esterilizarlos. En el laboratorio se procede al examen microscópico directo y a los cultivos, que pueden hacerse recogiendo dicho material con un hisopo humedecido en solución fisiológica y paseándolo, luego, por toda la superficie de los medios de Sabouraud. Igualmente útil, es la recolección del material directamente con un hisopo humedecido, frotando la superficie de las lesiones.

*Material de uñas:* se recoge por raspado entre dos portaobjetos y se procede como en el caso anterior.

*Materias fecales:* recogidas lo más asépticamente posible en un frasco esterilizado de 50 a 100 cm<sup>3</sup> de capacidad, de boca ancha y tapa esmerilada. Las siembras se efectúan con hisopo y, los pasos subsiguientes, son los indicados más arriba.

*Espuito:* se recoge el material, previa limpieza de la boca, en un frasco esterilizado de boca ancha y tapa esmerilada. En el laboratorio se vuelca su contenido en una caja de Petri y se procede al examen microscópico y cultivos de las porciones más densas, mucopurulentas.

#### *Medios de cultivo*

Agar miel de Sabouraud:

Miel de abejas .....	80 g.
Peptona .....	20 g.
Agar en fibra .....	20 g.
Agua c.s.p. ....	1.000 ml.

Medio con polisacáridos para suedomicelio y clamidospores: Fosfato monopotásico 1 g.; Sulfato de magnesio 0,5 g.; Sulfato de amonio 0,5 g.; Peptona 0,5 %; Almidón soluble 5 g.; Dextrina 5 g.; Agar lavado 20 g.; Agua destilada c.s.p. 1.000 ml.

Solución de Azul Tripan: disolver 0.10 g. de substancia en 20 ml. de agua destilada y esterilizar en el autoclave. Agregar 0,4 ml. de esta solución para 20 ml. del medio fundido, mezclar y volcar en la caja de Petri.

## Medio de Gorodkowa (Phaff y Mrak, 1949) :

Peptona .....	1	g.
Extracto de carne .....	1	g.
Glucosa .....	0,25	g.
Cloruro de sodio .....	0,5	g.
Agar lavado .....	2	g.
Agua destilada .....	100	ml.

A todos los medios de cultivo le agregamos "cloramfenicol" en la proporción de 50 mg. por litro de medio. Preparamos una solución madre de 500 mg. en 25 ml. de alcohol de 96° que se mantiene en la cámara fría y una solución acuosa para uso inmediato de 1 ml. de la solución madre en 9 ml. de agua destilada estéril. Vertimos 0.25 ml. de esta solución en cada 10 ml. de medio de cultivo fundido.

La adición de este antibiótico de amplio espectro de acción evitará el desarrollo de las bacterias contaminantes del material extraído de lesiones cutáneomucosas, del esputo y materias fecales.

*Interpretación de los resultados*

1. Si el examen microscópico del cultivo en el medio de Gorodkowa no acusa la presencia de endosporos y el desarrollo en las cajas de Petri con el medio de cultivo con polisacáridos presentaseudomicelio con clamidosporos, el material estudiado contiene *Candida albicans*. Recordamos que los clamidosporos se tiñen intensamente con el azul Tripan.

2. Si los cultivos tienen los mismos caracteres que 1) pero no existen clamidosporos, se informará: Hay desarrollo de *Candida sp.* que significa especie no determinada. Si se la quiere clasificar hay que recurrir a su aislamiento en cajas de Petri y al estudio micológico completo.

3. En caso de que no existan endosporos, ni pseudomicelio, se informará: Hay desarrollo de *Torulopsis sp.* siempre que los cultivos no posean pigmento rojo o rosado. En este último caso habría que hacer la reacción de caroteno para diferenciarlos de *Rhodotorula*, en que esta reacción es positiva.



### Comentario

La técnica expuesta tiene por finalidad un informe rápido de los hongos levaduriformes parásitos. Por eso no se procede al aislamiento de las colonias y a su identificación en cultivo puro.

En el material extraído de las lesiones, pueden coexistir más de una especie de *Candida* o este hongo puede estar asociado a *Torulopsis*, u otros hongos levaduriformes pero, corrientemente, el único material en donde se presenta este problema es la materia fecal, en cuyo caso las siembras pueden hacerse por diseminación en cajas de Petri con el medio de Sabouraud adicionado de antibióticos, incubar a 28° y 37°, aislar las colonias de aspecto diferentes al cabo de 48 hs. y continuar el estudio expuesto para su identificación rápida.

Las levaduras verdaderas (Hemiascomycetes) de uso industrial forman endosporos difícil y tardíamente, pero las levaduras salvajes contaminantes, lo hacen en pocos días en el medio de Gorodkowa.

### Resumen

Exponemos una técnica simplificada para el diagnóstico rápido de los hongos levaduriformes parásitos, consistente en el examen microscópico directo, las siembras en el medio de Sabouraud y, a partir de este primer cultivo, se efectúan subcultivos en el medio con polisacáridos para observar la producción de pseudomicelio y clamidosporos y en el de Gorodkowa.

Mediante este procedimiento se puede informar el resultado de los cultivos en el curso de una semana.

### Summary

We have successfully tried the following simplified technic for the rapid identification of yeast-like fungi in clinical laboratory: direct microscopic examination, cultures on Sabouraud's medium, subcultures after 24 h. to 48 hours of incubation at 28° and 37° on Gorodkowa's culture medium and in a polysaccharide solid media (Negroni and Daglio) making an incisión with a palette-knife. Incubation a 37° during 48 hours and 3 days at 28°. At the end of a week we are able

to recognise the following yeast-like fungi, common in human lesions: *Candida sp.*, *C. albicans* and *Torulopsis sp.*

We add to all culture media 50 mg/1.000 ml. of chloramphenicol to avoid bacterial contamination.

#### BIBLIOGRAFIA

- LODDER, J. and KREGER-VAN RIJ, J. J. W.—The Yeast. North-Holland Publishing Company. Amsterdam, 1952.
- NEGRONI, P.—Morfología y Biología de los hongos. Técnica micológica "El Ateneo". Buenos Aires, 1938.
- NEGRONI, P. y DAGLIO, C. A. N.—Nuevas observaciones con nuestro medio con polisacáridos para el diagnóstico rápido de *Candida*. En prensa.
- NEGRONI, P. y DAGLIO, C. A. N.—Sensibilidad de *Candida* y *Torulopsis* a la cicloheximida (Acti-dione). En prensa.
- NEGRONI DE BONVEHÍ, M. B.—Hongos levaduriformes de las materias fecales. En prensa.



## ANALISIS Y COMPOSICION DE TANTALITAS - COLUMBITAS DE LA PROVINCIA DE SAN LUIS

EDUARDO A. MARI (\*)

---

SUMMARY. — The SCHOELLER's method for the analysis of tantalite-columbite minerals, and the SLAVIN and co-workers modifications are discussed. Some new modifications are proposed, with which the method results more rapid, safe, and reliable. As application of the proposed method, the results of analysis of samples of tantalite-columbite minerals of San Luis (Argentina), are given.

### INTRODUCCION

En el transcurso de estos últimos cinco años, la industria metalúrgica local demandó crecientes cantidades de compuestos (óxidos y carburos) de niobio y tantalio. Esto creó la necesidad de poner a punto un método de análisis seguro y rápido de las tantalitas-columbitas provenientes, en forma de pequeños lotes y concentrados, de la zona minera de la provincia de San Luis, y, en menor proporción, de Córdoba; los yacimientos argentinos más importantes de minerales de niobio y tantalio, situados en Salta (minas del grupo "El Quemado"), hace varios años que no se explotan.

El objeto de este trabajo es presentar el método de análisis puesto a punto, y algunos análisis seleccionados de tantalitas-columbitas de San Luis que presentan características interesantes. Debe tenerse en cuenta que no se trata de minerales puros, es decir, de cristales limpios y elegidos, sino de pequeños lotes seleccionados manualmente, y conteniendo invariablemente una cierta cantidad de ganga, en particular cuarzo y casiterita.

(\*) TANTAL ARGENTINA S. R. L. Actualmente, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires.

La existencia de columbita en la Argentina fue citada por primera vez por STELZNER <sup>(1)</sup>, y la de tantalita por KITTL <sup>(2)</sup>. RIGAL <sup>(3)</sup>, y ANGELELLI <sup>(4)</sup> han descripto minerales y yacimientos, y han reproducido análisis debidos principalmente a A. CHAUDET y a V. SCHWARZ, quienes utilizaron el método de SCHOELLER, aunque modificado por el segundo por introducción de la determinación volumétrica del niobio <sup>(5)</sup>. Es de hacer notar que la tantalita-columbita, existente en las zonas citadas (y encontrada también en algunos lugares de la provincia de Catamarca), y la bismutotantalita, en Salta, son los únicos minerales de niobio y tantalio encontrados hasta el presente en el país. La tantalita-columbita se encuentra en esas zonas en las pegmatitas ácidas, como es característico de estos minerales <sup>(6, 7)</sup>, formando nidos y bolsones, y asociada a otros minerales típicos de las pegmatitas, berilo, espodumeno, etc., de cuya explotación es siempre un subproducto.

En la gran cantidad de muestras provenientes de San Luis, que se tuvo oportunidad de analizar, se encontró siempre mezclados cuarzo, casiterita y minerales de hierro (hematita, granate, limonita), y frecuentemente otros como micas, wolframita, scheelita, cromita, pirolusita, bismutita, pirita, feldespatos, etc. Titanio se encuentra siempre, pero es prácticamente imposible determinar si se trata de un mineral de titanio mezclado, o si el titanio está sustituyendo parcialmente al tantalio o al niobio en la red cristalina. Muchas muestras presentaban radioactividad, debido a la presencia de pequeñas cantidades de minerales de uranio, que suelen acompañar a los de tantalio y niobio.

#### ELECCION DEL METODO DE ANALISIS

Son muchos los métodos que se han ensayado hasta el presente para analizar minerales de niobio y tantalio. Sin embargo, muy pocos de ellos pueden merecer confianza, debido a las grandes dificultades que presentan estos análisis. Entre ellos, el ya clásico de SCHOELLER <sup>(8, 9)</sup>, sigue ocupando una posición destacada (es el más desarrollado y de más amplia aplicación, es razonablemente seguro, y es el que por lo general se usa para arbitrajes), y muchos métodos ulteriores lo han tomado



como base, introduciéndole modificaciones más o menos profundas. El método original de SCHOELLER tiene una serie de inconvenientes, principalmente el gran número de operaciones que involucra; muchas modificaciones han tendido a simplificarlo sin afectar su grado de exactitud; entre ellas, la de SLAVIN, PINTO y PINTO <sup>(10)</sup> resultó ser la más apropiada para nuestros propósitos, y la introducción de algunas nuevas modificaciones, que se detallan más adelante, nos permitió acortar el número de operaciones, de manera que el análisis de una tantalita-columbita no resulta más trabajoso ni más largo que el análisis completo de cualquier otro mineral.

Los problemas inherentes a los análisis de minerales de tantalio y niobio han sido reseñados en forma notablemente clara por HILLEBRAND y LUNDELL <sup>(11)</sup> y por ATKINSON y col. <sup>(12)</sup>, además de las obras ya citadas de SCHOELLER; solamente diremos aquí que en este tipo de análisis, quizás como en ningún otro, es necesario un conocimiento previo de la composición cualitativa semi-cuantitativa de la muestra a analizar, sea por ensayos rápidos <sup>(10, 13)</sup>, o, mejor, por un análisis espectrográfico.

Los métodos de análisis por espectrografía de fluorescencia por rayos X, que se han aplicado a minerales de nuestro país <sup>(14)</sup>, si bien parecen relativamente seguros, y tienen la ventaja de ser muy rápidos, ya que no requieren ningún tratamiento previo de la muestra, tienen el gran inconveniente de requerir un equipo muy costoso.

El método de SCHOELLER consiste, a grandes rasgos, en: fusión de la muestra con piro sulfato alcalino, disolución en ácido tartárico, y precipitación de los sulfuros de estaño, bismuto, etc., en medio ácido, y de hierro, manganeso, etc., en medio alcalino. De la solución así purificada se precipitan el niobio y el tantalio por hidrólisis con ácido mineral, o bien con cupferrón. El precipitado se calcina, funde con piro sulfato, y toma con solución saturada de oxalato de amonio, procediéndose a la precipitación fraccionada del tantalio y el niobio con ácido tánico y amoníaco. El titanio se separa por hidrólisis en ácido sulfúrico diluido, en presencia de ácido tánico, y la sílice queda insoluble al disolver la fusión con piro sulfato en ácido tartárico. La separación fraccionada del niobio y tantalio,

y la separación del titanio por hidrólisis, deben repetirse tantas veces como sea necesario, según las proporciones en que se encuentren esos elementos.

La modificación de SLAVIN y col. mantiene el esquema de la separación de tantalio y niobio por precipitaciones fraccionadas, pero elimina las separaciones de los sulfuros, separando el estaño por reducción en corriente de hidrógeno (cuando el mineral contiene más del 1 % de  $\text{SnO}_2$ ), y el hierro, manganeso, etc., y parte del titanio por hidrólisis en ácido clorhídrico diluido y ácido tánico.

En el método que se propone, y que se utilizó con éxito para analizar minerales del tipo de los que se describen más adelante, se mantiene el esquema general, pero se introducen las siguientes modificaciones: la reducción con hidrógeno se realiza en todos los casos; el niobio se calcula por diferencia; y el titanio se determina colorimétricamente con ácido cromotrópico, en lugar de agua oxigenada. En los siguientes párrafos se darán las razones que han justificado la introducción de estas modificaciones, así como los resultados obtenidos.

#### ESQUEMA DEL METODO DE ANALISIS UTILIZADO

Una vez obtenida la muestra representativa, el primer paso es la reducción de la casiterita en corriente de hidrógeno, a  $850^\circ\text{C}$ . En esta operación se reducen también los minerales de hierro, manganeso, bismuto, etc., al metal correspondiente; luego de la reducción se disuelven los metales en ácido clorhídrico, quedando la tantalita-columbita inalterada, junto con cuarzo, y silicatos y otros minerales inatacables por ácidos. El hierro que se ataca en esta etapa se lo expresa como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ya que corresponde siempre a un mineral oxidado de hierro.

La reducción de la casiterita a estaño metálico con hidrógeno ha sido estudiada teóricamente por MANTELL <sup>(15)</sup>, y es recomendada por SCHOELLER y por SLAVIN y col. para muestras que contengan más del 1 % de  $\text{SnO}_2$ . Sin embargo, conviene hacerla en todos los casos, aún cuando el contenido en casiterita sea pequeño. En primer lugar, es más segura que la determinación del estaño por fusión con peróxido, lixiviación con agua, acidificación y reducción del estaño para su posterior oxi-



dimetría, porque, por una parte, pequeñas cantidades de estaño pueden quedar absorbidas en el voluminoso precipitado de óxidos hidratados que se forma al tomar con agua la fusión con peróxido, y por otra parte, si hay mucho niobio, o si hay tungsteno, puede pasar algo de éstos en solución, reduciéndose a un estado de valencia inferior al efectuar la reducción del estaño, y dando, al titular éste, un error por exceso. En segundo lugar, la reducción se aprovecha para separar otros elementos (hierro, manganeso, bismuto, etc.), presentes en minerales que suelen acompañar a la tantalita-columbita.

El método utilizado por SCHOELLER para la determinación del estaño (precipitación del sulfuro en medio tartárico), tiene varios inconvenientes, siendo los principales la incompleta separación del estaño, y la engorrosa recuperación del tantalio, niobio, etc. de la solución tartárica. No han sido desarrollados otros métodos eficientes para separar el estaño de los ácidos térreos. El método de reducción con hidrógeno ha mostrado ser de amplia aplicación, desde mezclas conteniendo pequeñas cantidades de estaño, hasta casiteritas prácticamente puras. Además, como la marcha se continúa con el residuo de la reducción, se evita hacer la determinación del estaño por separado. La separación por métodos magnéticos de la casiterita y la tantalita-columbita, aprovechando el débil paramagnetismo de esta última, que ha sido utilizada con fines de indentificación e industriales (<sup>9, 16</sup>), no puede adaptarse a separaciones cuantitativas.

El segundo paso es la separación del hierro, manganeso, y parte del titanio, por hidrólisis en ácido clorhídrico al 20 % y tanino, tal como lo indican SLAVIN y col. En esta operación pasa en solución alrededor del 1 % del niobio total, según dichos autores, y su recuperación es larga e incierta. Hemos comprobado en una serie de análisis que las pérdidas de niobio oscilan entre el 0.2 y el 0.9 %, del niobio total, según la composición: cuanto más titanio o más niobio hay, mayor es la pérdida de este último en esta etapa. Sin embargo, no hemos creído conveniente introducir ninguna corrección, ya que dicha pérdida es pequeña, y su magnitud cae dentro del orden de los errores que se cometen en este tipo de análisis. En el líquido de hidrólisis se determinan el hierro y el manganeso de la

tantalita-columbita, y la sílice que pasa soluble, expresándolos como  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ , y  $\text{SiO}_2$ .

Los "óxidos totales" hidrolizados ( $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{parte del TiO}_2 + \text{parte de la SiO}_2$ ), se funden con piro sulfato, se disuelven en oxalato de amonio, y se lleva a cabo la precipitación fraccionada con ácido tánico y amoníaco diluido, con la modificación de que sólo se recogen la primera fracción del tantalio y la fracción intermedia; las fracciones conteniendo la mayor parte del niobio se desechan, y éste se calcula por diferencia. Si el contenido en  $\text{TiO}_2$  del mineral fuera superior al 1 %, la fracción intermedia deberá someterse a una nueva hidrólisis. Como el dato de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  final se corrige por su contenido en titanio y niobio, no es necesario efectuar más separaciones que las indicadas (a no ser que el contenido en  $\text{TiO}_2$  fuera excepcionalmente alto, más del 5 %, lo que requeriría más etapas de hidrólisis u otro tratamiento previo), teniendo siempre la precaución de hacer precipitar todo el tantalio, lo que se consigue con seguridad cuando ya ha comenzado la precipitación del niobio-tanino rojo; pero conviene evitar que cantidades relativamente grandes de niobio y titanio acompañen al tantalio, para que las correcciones finales no sean muy grandes. La redisolución de los precipitados de tantalio-tanino en ácido oxálico tiene por objeto eliminar las sales de potasio ocluidas.

Una vez determinados el  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , el  $\text{TiO}_2$  y la  $\text{SiO}_2$  de los óxidos totales, el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se calcula por diferencia. Esta manera de proceder se justifica porque la precipitación fraccionada del niobio, según lo hacen SCHOELLER y SLAVIN y col., requiere más operaciones, y calculando el niobio por diferencia, los errores que se cometen son por lo menos del mismo orden que los que resultan de seguir esas técnicas, excepto el caso en que los "óxidos totales" contengan alguna otra sustancia (p. ej.  $\text{ZrO}_2$ ) que pudiera pasar inadvertida para el operador. Por otra parte, el mismo SCHOELLER indica la deducción del niobio por diferencia en ciertos casos.

La determinación colorimétrica del niobio en el  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  se hace por el método del peróxido de hidrógeno en medio sulfúrico concentrado (<sup>17</sup>). Como el titanio presenta cierta absorbancia en esas condiciones, es necesario efectuar una corrección, como se indica más abajo. El titanio contenido en el mineral se de-



termina en muestra aparte, luego de separar hierro, manganeso y parte del niobio, por precipitación con tanino, por el método del ácido cromotrópico en solución oxálica <sup>(18)</sup>. Se ha elegido este método porque en esas condiciones la interferencia del tantalio y el niobio es mínima. El método habitual de determinación del Ti con peróxido de hidrógeno tiene el inconveniente de la interferencia del peroxi compuesto del niobio, que presenta absorbancia apreciable aún en solución diluida.

El método de análisis, así delineado, no está libre de objeciones. Las de mayor peso que se le pueden hacer son: primero, las pérdidas de niobio en la hidrólisis, y, segundo, la determinación del niobio por diferencia. Ambas se han explicado y justificado más arriba. Tercero, la separación de la sílice de los óxidos totales. El método propuesto por SCHOELLER (fusión con piro sulfato y disolución con tartrato u oxalato, con lo que la sílice quedaría insoluble), no es en realidad bueno: la mayor parte de la sílice (especialmente pequeñas cantidades) queda en solución posiblemente en forma coloidal. Como consecuencia, al precipitar la primera fracción del tantalio arrastrará esta sílice, lo que hará que el dato de  $Ta_2O_5$  resulte alto, y, en consecuencia, el de  $Nb_2O_5$  bajo, ya que se calcula por diferencia. Consideramos que ésta es una falla inevitable del método, ya que no ha aparecido hasta el presente ningún método seguro para separar y/o determinar pequeñas cantidades de  $SiO_2$  en presencia de mucho tantalio o niobio. Por esta razón, cuando el contenido en sílice del mineral es alto, más del 4 ó 5 %, conviene tratar el  $Ta_2O_5$ , una vez pesado, con fluorhídrico-sulfúrico para determinar la sílice que contiene y hacer las correcciones correspondientes. O bien, como lo indica SCHOELLER, hacer un tratamiento previo fluorhídrico-sulfúrico de los "óxidos totales". Los datos de  $SiO_2$  obtenidos de esta manera no son, sin embargo, muy buenos, debido a la dificultad de llevar a seco y calcinar a peso constante esos óxidos, por su tendencia a salpicar, y a retener fuertemente las últimas trazas de sulfúrico, ya que hay que agregar bastante cantidad de éste en la evaporación fluorhídrica, para evitar pérdidas de tantalio, niobio o titanio por volatilización de sus fluoruros.

Cuarto: la presencia de otros elementos, o de cantidades grandes de titanio, pueden llegar a invalidar el método, o a

requerir sustanciales modificaciones. Esto es cierto; pero teniendo en cuenta la precaución de realizar previamente un reconocimiento cualitativo semi-cuantitativo, se podrá, en cada caso particular, modificar el método para adecuarlo a la composición de la muestra. Para minerales de composición similar a los que se describen más adelante, el método modificado que se detalla a continuación es seguro y reproducible, pudiendo asegurarse un error máximo de  $\pm 0.5 \%$  (respecto a mineral) en el dato de  $Ta_2O_5$ , y de  $\pm 1 \%$  (ídem) en el de  $Nb_2O_5$ .

#### METODO DE ANALISIS

Se pesan 0.5000 grs de muestra (molida hasta que pasa totalmente por malla tipo Tyler nº 200); se colocan, en una navecilla de cuarzo, dentro del tubo del horno de reducción; se purga el aparato de aire haciendo pasar hidrógeno, y luego se eleva gradualmente la temperatura hasta  $850^\circ C$ , manteniéndolo así media hora. Se enfría en corriente de hidrógeno, se saca la navecilla del horno y se la coloca en el fondo de un vaso ancho, agregando suficiente cantidad de ácido clorhídrico concentrado como para cubrirla; se calienta, sin llegar a ebullición, una media hora, reponiendo el ácido que se evapora. Se retira la navecilla, enjuagándola dentro del vaso, y se filtra por papel mediano (tipo Wathman nº 40), recogiendo en matraz de 250 ml; se lava con ácido clorhídrico 1:3 (v/v) hasta eliminación del hierro. Se tiene un filtrado (1) y un precipitado (1).

*Filtrado 1:* se completa a 250 ml, y se toman alícuotas para determinar estaño (por reducción en atmósfera inerte y titulación oxidimétrica), y hierro (por reducción con cloruro estannoso y dicromatometría). Expresar como  $SnO_2$  y  $Fe_2O_3$ .

*Precipitado 1:* se calcina en crisol de cuarzo; funde con 10-15 grs de piro sulfato de potasio; toma con 100 ml de ácido clorhídrico al 20 % (v/v); se lleva a ebullición hasta disgregación, y se agregan 20 ml de una solución recién preparada de ácido tánico al 2 %; se deja en reposo cuatro horas. Filtrar por papel mediano, recogiendo en vaso de 400 ml, y lavar con clorhídrico al 3 % (v/v), que contenga 10 % (v/v) de una solución ídem de ácido tánico. Se tiene un filtrado (2) y precipitado (2).

*Filtrado 2:* se determinan  $FeO$ ,  $MnO$ , y  $SiO_2$ . Se agregan 20 ml de ácido sulfúrico 1:1 (v/v), se concentra hasta humos blancos, se destruye materia orgánica con agregados de ácidos nítrico y perclórico; se vuelve a llevar a humos sulfúricos, se enfría, se toma con agua y se filtra. El precipitado se calcina, y se determina  $SiO_2$  (parte) por evaporación con fluorhídrico y sulfúrico. El filtrado se lleva a volumen, se toman partes alícuotas y se determinan hierro (como en filtrado 1), y manganeso (por oxidación con persulfato y valoración con arsenito).



*Precipitado 2:* se calcina en crisol de cuarzo previamente tarado, y se pesa; estos serán los "óxidos totales". Se funden con piro sulfato, se toman con 100 ml de oxalato de amonio saturado que contenga 1 a 2 % (v/v) de ácido sulfúrico; se hierve hasta disolución completa, y luego de una hora de digestión se filtra por papel cerrado (tipo Whatman nº 42), lavando, en caliente, con oxalato de amonio al 1 % ligeramente acidulado con sulfúrico. Se tiene un precipitado (3) y un filtrado (3).

*Precipitado 3:* se calcina y determina  $\text{SiO}_2$  por volatilización; este dato será sumado al anterior, de modo que se obtiene así la  $\text{SiO}_2$  total.

*Filtrado 3:* se lleva a 250 ml, y se toman 100 ml (0.2 grs de muestra), para determinar Ta y Nb, y otra alícuota para determinar el  $\text{TiO}_2$  contenido en los "óxidos totales", con ácido cromotrópico, como se describe más adelante.

Los 100 ml se colocan en un vaso de 400 ml, se diluye al doble con agua, se agregan 10 grs de cloruro de amonio sólido, y 25 ml de solución de ácido tánico al 2 %, y se lleva a ebullición. Se agrega gota a gota, espaciadamente, y con agitación y ebullición constantes, hidróxido de amonio al 1:4 (v/v), suspendiéndose el agregado cuando el color del precipitado que se va formando, inicialmente amarillo, comienza a virar al anaranjado; se deja media hora en digestión, se filtra por papel mediano, y se lava con solución al 2 % de cloruro de amonio. Se tiene un precipitado (4) y un filtrado (4).

*Precipitado 4:* se vuelve con chorro de piseta al vaso original, y se disuelve con la mínima cantidad de ácido oxálico al 2 %, hirviendo; se filtra por el mismo papel, lavando con oxálico al 2 %, caliente, y recogiendo en vaso de 400 ml. Se reserva.

*Filtrado 4:* se agregan 20 ml de solución de ácido tánico, se hierve, y se agrega hidróxido de amonio 1:4 de la misma manera que antes, hasta que el color naranja del precipitado se vuelva rojo. Este precipitado, denominado "fracción intermedia", estará formado por el resto del tantalio, parte del titanio, y parte (pequeña) del niobio. Luego de media hora de digestión se filtra, lava y calcina. El filtrado (que contiene la mayor parte del niobio), se desecha.

*Tratamiento de la fracción intermedia:* si el contenido en  $\text{TiO}_2$  del mineral es superior al 1 %, la fracción intermedia se calcina, funde con piro sulfato, y se procede a efectuar una hidrólisis con clorhídrico al 20 % y ácido tánico, como se detalló en "precipitado 1", prosiguiendo de la misma manera hasta la disolución en oxalato de amonio, de donde se continúa como se indica más adelante. Si el contenido en  $\text{TiO}_2$  es menor que el indicado, esta operación puede omitirse, y se procede de la manera siguiente: la fracción intermedia se calcina, funde con piro sulfato, toma con solución saturada de oxalato de amonio acidificada con sulfúrico; se agrega cloruro de amonio y ácido tánico, como antes (filtrado 3), se lleva

a ebullición, y se precipita el resto de tantalio (y titanio) por gradual agregado de hidróxido de amonio al 1:4, agitando e hirviendo, hasta que el precipitado formado comience a ponerse rojo; se deja en digestión, filtra y lava. El filtrado (que contiene el resto del niobio) se desecha.

*Tantalio:* el precipitado se disuelve con oxálico al 2 %, como ya se ha descrito, y la solución se reúne con el líquido reservado (ver "precipitado 4") que contiene la primera fracción del tantalio. Los líquidos reunidos se llevan a ebullición, se agregan 20 ml de solución saturada de cloruro de amonio, 10 ml de solución de ácido tánico, y, gradualmente, hidróxido de amonio al 1:4, hasta comienzo de precipitación; ésta se completa agregando 10 ml de acetato de amonio al 10 %. Se hierve 15 minutos, se deja en digestión, se filtra, y lava con cloruro de amonio al 2 % y gotas de la solución de ácido tánico (conviene probar en el filtrado si no quedó tantalio sin precipitar), se calcina fuertemente, y se pesa.

Esta pesada corresponde al  $Ta_2O_5$  total, impurificado con pequeñas cantidades de  $TiO_2$  y  $Nb_2O_5$ . Para corregirlo, se funde con piro-sulfato, se disuelve en ácido oxálico al 2 % y se lleva a volumen, tomando partes alícuotas para determinar colorimétricamente el titanio y el niobio. El titanio se determina con ácido cromotrópico, como se describe más adelante; para el niobio, la alícuota tomada se coloca en un vaso de 100 ml, se agregan 20 ml de sulfúrico concentrado, y se concentra hasta abundante desprendimiento de humos. Se enfría, se pasa a un matraz de 25 ml, se agregan 0,5 ml de peróxido de hidrógeno (100 volúmenes), se enfría, y se completa con sulfúrico concentrado. Se lee la absorbancia a 390 milimicrones, usando como referencia un blanco que contenga iguales cantidades de peróxido de hidrógeno y sulfúrico concentrado. Se calcula así el  $Nb_2O_5$  que contiene el  $Ta_2O_5$  pesado. Como el peroxicompuesto de titanio presenta también cierta absorbancia en estas condiciones, debe hacerse una corrección, haciendo una curva de calibración con titanio sólo, en las mismas condiciones, y restando a la absorbancia obtenida la correspondiente al titanio, cuya cantidad presente se conoce por la determinación con ácido cromotrópico. Finalmente, restando de la pesada del  $Ta_2O_5$  las correcciones por el  $TiO_2$  y el  $Nb_2O_5$  que contiene, se tendrá el dato de  $Ta_2O_5$ .

*Cálculo del  $Nb_2O_5$ :* el  $Nb_2O_5$  contenido en el mineral se determina por diferencia entre la pesada de los "óxidos totales", y la suma de  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$ , y  $SiO_2$  contenidos en ellos.

*Determinación del  $TiO_2$  total:* se funden 0.5 grs de mineral con piro-sulfato, se disuelve en solución saturada de oxalato de amonio acidificada ligeramente con ácido sulfúrico, y la solución resultante se lleva a 250 ml. Se toma una alícuota, según la cantidad de titanio presente, se diluye a 200 ml con solución saturada de oxalato de amonio, y se precipitan los ácidos térreos, en forma similar a la descrita (por agregado de cloruro de amonio, ácido tánico e hidróxido de amonio), cuidando de no pasar de pH alrededor de 6, para que no precipiten hierro y manga-



neso. No es necesario precipitar todo el niobio, ya que el titanio precipita en las primeras fracciones. Se deja en digestión, filtra, lava y calcina; se funde con piro sulfato, se toma con ácido oxálico al 2 %, se enfría, se agrega 1 ml de solución al 1 % de ácido cromotrópico, sal sódica (la solución debe contener 0.1 % de sulfito ácido de sodio, como conservador); se completa a 25 ml con oxálico 2 %, y se lee la absorbancia a 470 milimicrones, usando como referencia un blanco conteniendo iguales cantidades de ácido cromotrópico y oxálico al 2 %. Se calcula así el  $\text{TiO}_2$  contenido en el mineral.

## RESULTADOS

A continuación (Tabla I), se detallan los resultados de los análisis de diez muestras de tantalita-columbita provenientes de San Luis.

TABLA I

*Resultados de los análisis de diez muestras seleccionadas de la provincia de San Luis.*

Compo- sición	nº 1	nº 2	nº 3	nº 4	nº 5	nº 6	nº 7	nº 8	nº 9	nº 10
$\text{Ta}_2\text{O}_5$ . . .	25.45	30.00	38.50	51.15	44.62	42.85	49.20	61.05	65.25	84.80
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ . . .	54.43	45.36	36.90	26.67	32.68	31.61	32.53	19.10	14.71	0.95
$\text{MnO}$ . . . .	8.45	10.96	9.20	10.26	6.73	5.39	9.03	4.56	10.32	12.68
$\text{FeO}$ . . . . .	8.60	6.97	6.37	5.56	8.81	11.79	5.56	10.02	3.93	0.16
$\text{TiO}_2$ . . . . .	0.10	0.15	2.42	1.60	0.05	1.10	0.95	1.20	0.72	0.30
$\text{SnO}_2$ . . . .	0.38	0.25	3.63	2.00	2.16	4.14	0.33	0.47	0.14	0.05
$\text{SiO}_2$ . . . . .	1.29	4.31	2.18	1.74	2.62	2.58	2.70	3.11	5.46	0.05
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . .	1.88	1.45	.086	1.07	2.25	1.02	vest	0.25	0.34	vest
Sumas . . .	100.53	99.48	100.06	100.05	100.47	100.48	100.35	99.76	100.87	98.99
Densidad .	5.90	5.93	6.05	6.30	6.18	6.20	6.40	6.60	6.85	7.92

### Notas:

- Nº 1. Procedencia: Trapiche, Departamento Coronel Pringles; mina no identificada. Cristales negros, brillo sub-metálico, caras planas estriadas, raya negra.
- Nº 2. Mina "Las Cuevas", San Martín, Dpto. San Martín. Cristales negros, pequeños, brillo sub-metálico a graso; raya negra.
- Nº 3. Mina "Nueva Argentina" (Cerro Blanco), Trapiche, Dpto. Cnel. Pringles; cristales pequeños, poco definidos; color negro, brillo sub-metálico, con iridescencias; raya pardo oscura.
- Nº 4. Mina "Huemul" (Cerro Blanco), Trapiche, Dpto. Cnel. Pringles. Cristales pequeños, tabulares, negros, brillo sub-metálico, raya parda.
- Nº 5. Mina "San Pedro" (o "La Viaquita"), Altos del Tala (Sierra de

- la Estanzuela), Naschel, Dpto. Chacabuco. Color negro, brillo sub-metálico, raya parda.
- Nº 6. Mina "Potrerillo", Altos del Tala (Sierra de la Estanzuela), Naschel, Dpto. Chacabuco. Cristales grandes, negros, brillantes, caras planas irregulares; raya parda.
- Nº 7. Paso del Rey, Dpto. Cnel. Pringles (mina no identificada). Cristales negros, brillo graso, raya parda.
- Nº 8. La Toma, Dpto. Cnel. Pringles (mina no identificada). Cristales negros, brillantes, pequeños, muy frágiles, raya pardo clara.
- Nº 9. Mina "La Totorá" (Ojo de Agua, Bañado de Cautana), Santa Rosa, Dpto. Junín, Cristales irregulares negros, caras planas brillantes, raya parda.
- Nº 10. Mina "La Totorá", ídem. Caras planas paralelas, cristales pequeños, color rojo, brillo sub-metálico, con porciones translúcidas; exfoliación marcada, raya pardo clara.

Ciertos caracteres físicos, como la dureza (entre 6.0 y 6.5), el color, etc., no muestran gran variación con la composición; otros, como la densidad y la raya, varían bastante con ella, y pueden usarse como criterio de identificación.

La muestra nº 10 es un mineral excepcional: se trata de una manganotantalita, muy pura; su contenido en tantalato de manganeso es notablemente superior al de especies similares mencionadas en la bibliografía más accesible (3, 7, 19, 20).

La composición de los diez minerales cuyos análisis se detallan, cae dentro de la composición de las tantalitas —columbitas; en la Tabla II puede verse la composición teórica de los extremos de la serie, y en la Tabla III las relaciones que existen entre los principales componentes de las muestras analizadas.

TABLA II

*Composiciones teóricas de los extremos de la serie tantalita - columbita*

Fórmula	Composición, en %				Relaciones límites
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	FeO	
(TaO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe . . . . .	86.05	—	—	13.95	6.15
(TaO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mn . . . . .	86.20	—	13.80	—	6.24
(NbO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe . . . . .	—	78.75	—	21.25	3.70
(NbO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mn . . . . .	—	78.96	21.04	—	3.75



TABLA III

*Relaciones entre los componentes de las muestras analizadas.*

Nº	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO + FeO	$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5}{\text{MnO} + \text{FeO}}$	$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$
1 .....	79.88	17.05	4.68	0.47	0.98
2 .....	75.36	17.93	4.20	0.66	1.57
3 .....	75.40	15.57	4.84	1.04	1.44
4 .....	77.82	15.82	4.92	1.91	1.84
5 .....	77.30	15.59	4.96	1.36	0.77
6 .....	74.46	17.18	4.33	1.35	0.46
7 .....	81.73	14.59	5.62	1.51	1.62
8 .....	80.15	14.58	5.50	3.21	0.46
9 .....	79.96	14.25	5.61	4.44	2.66
10 .....	85.75	12.84	6.68	84.80	79.42

Puede verse de los datos de la Tabla III, que las sumas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y FeO + MnO, se mantienen bastante constantes; que la relación entre ambas cae dentro de las relaciones límites dadas en la Tabla II, y que las relaciones Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y MnO/FeO, varían ampliamente.

## AGRADECIMIENTOS

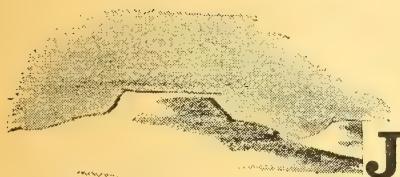
Deseamos hacer constar nuestro agradecimiento a la empresa TANTAL ARGENTINA S.R.L. por su autorización para publicar los datos de los análisis adjuntos, y a R. O. Martínez y A. A. Lirola por su colaboración en la realización de los mismos. Asimismo agradecemos al Dr. Reinaldo Vanossi la lectura del manuscrito.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) STEIZNER, A.: "Mineralogische Beobachtungen im Gebiete der Argentinischen Republik", 1873; págs. 219-254.
- (2) KITTL, E.: "La tantalita de Quines"; Anales Museo Nacional de Historia Natural "Bernardino Rivadavia", T. 36, Bs. As. (1929-31).
- (3) RIGAL, R.: "Las minas de columbita y tantalita"; Dirección de Minas y Geología, República Argentina, 1938; Boletín nº 45.
- (4) ANGELELLI, V.: "Recursos minerales de la República Argentina", T. I.; Revista del Instituto Nacional de Investigaciones de las Ciencias Naturales; Bs. As., 1950.

- (5) SCHWARZ, V.: *Revista Minera, Geol. y Mineral.*, 18, 13 (1947).
- (6) RANKAMA, K. y SAHAMA, T. G.: "Geoquímica"; Ed. Aguilar, Madrid, 1954.
- (7) PALACHE, CH.; BERMAN, H., and FRONDEL, C.: "The system of mineralogy", J. Wiley & Sons, New York, 1958.
- (8) SCHOELLER, W. R.: "The analytical Chemistry of tantalum and niobium", Chapman & Hall, London, 1937.
- (9) SCHOELLER, W. R., and POWELL, A. R.: "The analysis of minerals and ores of the rarer elements"; Ch. Griffin & Co., London, 1955.
- (10) SLAVIN, M.; PINTO, C. M. y DA SILVA PINTO, M.: "A tantalita do nordeste"; Laboratorio da Producao Mineral, Brasil, 1945; Boletín nº 21.
- (11) HILLEBRAND, W. F., and LUNDELL, G. E. F.: "Applied inorganic analysis", 2q ed., J. Wiley & Sons, New York, 1959.
- (12) ATKINSON, R. H.; STEIGMAN, J., and HISKEY, C. F.: *Anal. Chem.* 24, 477, (1952).
- (13) MARI, E. A. y MARTÍNEZ, R. O.: *Economía Minera*, 5, nº 59, 39 (1960).
- (14) WAPPNER, B. G. de: *An. Asoc. Quím. Arg.*, 49, 285 (1961).
- (15) MANTELL, C. L.: "Tin", A. C. S. Monograph Series, New York, 1929.
- (16) MARI, E. A.: *Revista Minera, Geol. y Mineral.*, 25, 71 (1960).
- (17) SANDELL, E. B.: "Colorimetric determination of traces of metals", 3ª ed., Interscience Publ., New York, 1959.
- (18) KLINGER, P. y KOCH, W.: *Arch. Eisenhüttenw.*, 13, 127 (1939).
- (19) JOHNSTON, W. D.: "Os pegmatitos berilo-tantalíferos no Nordeste do Brasil", Divisao de Fomento da Producao Mineral, Brasil; Bol. nº 72.
- (20) MILES, K. R.; CARROLL, D., and ROWLEDGE, H. P.: "Tantalum and niobium", Department of Mines, Australia, Bulletin nº 3; 1945.





## Jalonando el futuro

Técnicos y equipos de Shell trabajan activamente en el sur argentino, aunando esfuerzos para el logro de un objetivo: Petróleo.

Tarea de vastas proporciones, en que los más diversos factores entran en juego: perfecta organización, maquinarias y equipos que son un alarde de técnica moderna, personal especializado para realizar la compleja tarea y grandes capitales dispuestos a emprender los trabajos una y otra vez para lograr pleno éxito.

A fin de sostener la mayor producción que supone el autoabastecimiento, debe explorarse activamente para tratar de incorporar nuevas reservas petroleras que respalden efectivamente la continuidad del mismo en el futuro.

# **SHELL**

COMPAÑIA ARGENTINA DE PETROLEO S. A.





Seguros de vida en vigor

**\$ 15.716.933.478,-- m/l.**

Reservas Técnicas

**\$ 1.075.959.816,59 m/l.**

Pagados a Asegurados y Beneficiarios desde 1923

**\$ 530.752.708,61 m/l.**



**WILLIAMS QUIMICA Y TECNICA S. A.**

Comercial, Industrial, Inmobiliaria y Financiera

**PRODUCTOS QUIMICOS y DROGAS INDUSTRIALES**

**MATERIAS PRIMAS PARA LA INDUSTRIA**

**SILICONE PARA USO INDUSTRIAL**

**INSECTICIDAS AGRICOLAS**

Avda. Belgrano 1666/70

Buenos Aires

T. E. 38, Mayo 9001

**DISPONIBLE**



# PARA CURAR Y PREVENIR LOS CULTIVOS

## 3 especialidades

de **MATHIESON ATANOR**

### **FITOMICINA**

Fungicida. El más potente antibiótico agrícola, a base de estreptomina al 20 %.

### **ACARICIDA OVICIDA M.A.**

A base de Chlorocide 20 %. De poderosa y eficaz acción. No es venenoso para el hombre.

### **GORGOPYRIN**

A base de piretrinas sinergizadas. Libera a los cereales de parásitos. Se puede mezclar con los granos. No tiene olor ni sabor.

Los productos que **MATHIESON ATANOR** pone a disposición de los productores agrarios, son los mejores seguros de vida y salud para los cultivos

Solicite folletos

Consulte con nuestro Departamento Técnico Agronómico Especializado.



## **MATHIESON ATANOR**

S.A.I.C.

Un nuevo concepto en la explotación agraria

**ATANOR**

Av. Pte. R. SAENZ PEÑA 1219 - Bs. As. - T.E. 35-0021

Asesoramiento Técnico y Ventas: **VIAMONTE 1123 - Bs. As. - Sucursal MENDOZA: San Juan 557**



TUNGSTENO (Oxido, Metal, Sales y Aleaciones). Minerales  
ZINC ELECTROLITICO MARCA «METEOR» (Industria Argentina)  
COBRE ELECTROLITICO - ZINC EN LINGOTES Y CHAPAS  
PLOMO EN LINGOTES - ALUMINIO - ESTAÑO - ANTIMONIO  
ALEACIONES - COBALTO METALICO 97/99 % - NIQUEL  
ELECTROLITICO - MAGNESIO METALICO EN LINGOTES  
ABRASIVOS - CUARZO - FELDESPATO - FLUORITA

BUENOS AIRES  
AVDA. BELGRANO 1670

T. E. 37 (RIVADAVIA) 1026  
Dirección Telefónica «MINMET»

## **MINERALES Y METALES**

S. A. Ind. y Com.

# **CRISTALERIAS MAYBOGLAS**

S. A. C. e I.



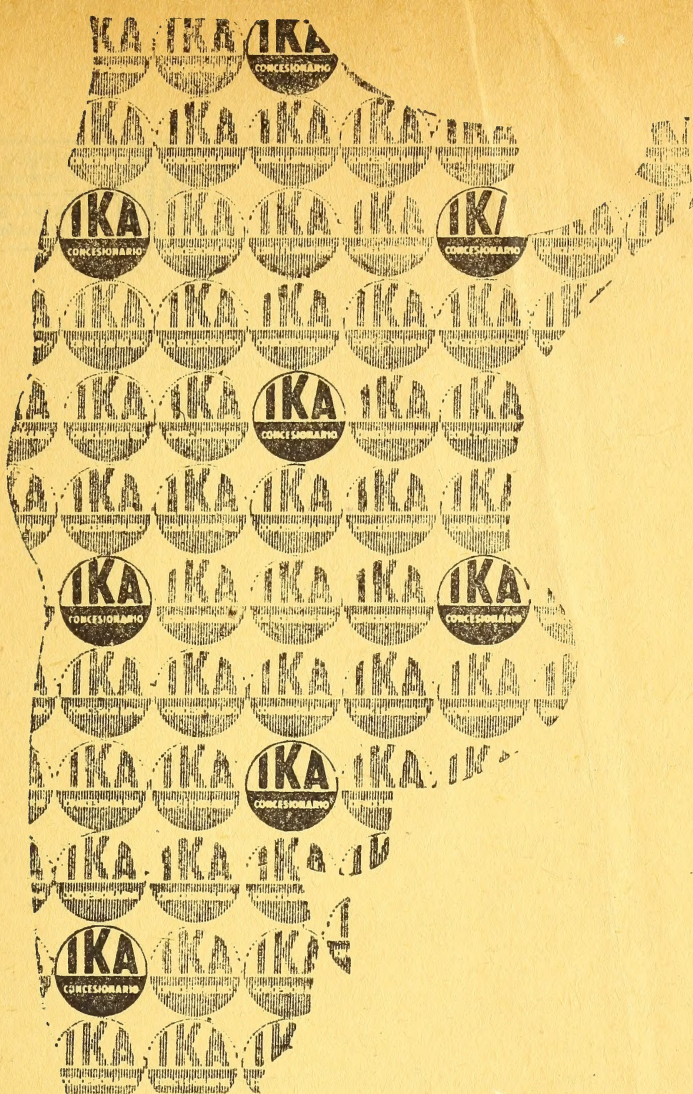
**ENVASES DE VIDRIO - TUBOS DE VIDRIO**

Escritorio:  
**Cóndor 1625**  
T. E. 61-0212

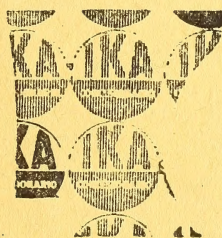
Fábrica:  
**Tabaré 1630**  
T. E. 61-1480

## **DISPONIBLE**





**EN TODAS LAS RUTAS DEL PAIS !**



El "sello del Concesionario oficial de IKA, le señala en todas las rutas del país el lugar donde usted encontrará legítimos repuestos IKA, personal altamente especializado, servicio nocturno único en el mundo... y la habitual "cordialidad IKA"! En más de 260 puntos de la República, el sello "IKA-CONCESIONARIO" es el orgulloso emblema de la "red de seguridad" para la protección de su vehículo IKA... durante las 24 horas del día!



**INDUSTRIAS KAISER ARGENTINA**

Sobre la red caminera... una "red de seguridad"



SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES



3 9088 01357 3498

Correo  
Argentino  
Central "P"

FRANQUEO PAGADO  
Concesión N° 1186

TARIFA REDUCIDA  
Concesión N° 6247